

# Cyclic metal complexes useful as oxidn. and bleaching catalysts in detergents - are manganese, copper, cobalt or zinc complexes with organic ligand co-ordinated through oxygen and/or nitrogen

**Patent Number : DE4416438**

International patents classification : C07F-013/00 C07F-019/00 B01J-031/06 B01J-031/22 C07D-257/00 C07D-403/04 C07F-001/00 C07F-003/00 C07F-009/547 C07F-009/6515 C07F-009/6524 C07F-009/655 C07F-015/06 C11D-003/39 C11D-003/395 C11D-007/54 D21H-021/32

**• Abstract :**

DE4416438 A Mono- or polycyclic metal complexes of formula (I) are new: (LnMmXp)(power (z)). Y (I): M = Mn in oxidn. stage II, III, IV, V and/or VI, Cu in oxidn. stage and/or II, Co in oxidn. stage II and/or III or Zn in oxidn. stage II; X = a co-ordination or bridging gp.; Y = a counter-ion in the stoichiometric amt. to equalise the charge z; z = the charge of the metal complex, which can be positive, zero or negative; n, m = 1-8; p = 0-32; L = a ligand, which is an organic mol. contg. N and/or O as co-ordination centre and is selected from e.g. (a) polyalkylene-imines of formula -[(R1)N-A-N(A-NR3R4)-A-(R2)N]- (II); (b) (II) (partly) crosslinked by polyaldehydes, epihalohydrins or bifunctional cpds. of formula Z-(CH2)l-Z (III); (c) polyvinylamines or formula -[CH2-C(NR3R4)H]- (IV); (d) co- and terpolymers of (IV) with (meth)acrylic acid, 1-8 C (meth)acrylic esters, (meth)acrylamide, in which the amide N may be mono- or di-substd. by 1-4 C alkyl, (meth)acrylonitrile, vinyl acetate, vinyl propionate, N-vinylformamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylimidazole or styrene; and (e) polyvinylimidazoles of formula (V); A = 2-4 C alkylene; R1-4 = H; 1-60 C alkyl, opt. with up to 19 non-adjacent O atoms in the chain and up to 5 OH substituents; 1-30 C acyl; phenyl or benzyl, in which the aromatic rings may be up to tri-substd. by 1-30 C alkoxy, halogen, OH, SO3H or COOH; -(CH2)l-COOH; -(CH2)l-SO3H; -(CH2)l-PO3H2; or -(CH2)l-OH (l = 1-4; the acid gps. may be in salt form); Z = halogen, tosylate, COOH, 1-4C alkoxycarbonyl or halocarbonyl; R5 = 1-60 C alkyl, opt. with up to 19 non-adjacent O atoms in the chain and up to 5 OH substituents; 1-30 C acryl; phenyl or benzyl, in which the aromatic may be up to tri-substd. by 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy, halogen, OH, SO3H or COOH; -(CH2)r-COOH; -(CH2)r-SO3H; -(CH2)r-PO3H2; or -(CH2)r-OH (r = 0-4; l = 1-4; the acid gps. may be in salt form); q = 0-3; and k = 2-1000000.

USE - (I) are used as bleaching and oxidn. catalysts, esp. in washing agents and detergents and textile and paper bleaches (all claimed).

ADVANTAGE - (I) are more effective catalysts than usual and are free from the drawbacks of known systems, e.g. lack of stability and compatibility and cost of mfr. They are universally effective in the removal of both hydrophilic and hydrophobic soil and compatible with the usual enzymes, e.g. proteases, cellulases, lipases, amylases or oxidases. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4416438 A1 19951116 DW1996-02 C07F-019/00 32p \* AP: 1994DE-4416438 19940510

WO9530681 A1 19951116 DW1996-02 C07F-013/00 AP: 1995WO-EP01648 19950502 DSNW: CA JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority n° : 1994DE-4416438 19940510

Covered countries : 19

Publications count : 2

Cited patents : EP-458398; EP-544440; EP-549271; US5256779

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (BADI) BASF AG

Inventor(s) : GESSNER T; GREINDL T; MUELLER R; OFTRING A; POTTHOFF-KARL B; SCHERR G; TRIESEL T W; WEHLAGE T

**• Accession codes :**

Accession N° : 1996-011551 [02]

Sec. Acc. n° CPI : C1996-003721

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W12A D11-A D11-B01 D11-B01A D11-B02 D11-D01 E05-L02B E05-L03A E05-L03B E05-L03D F03-B01 F05-A02B

Derwent Classes : A25 D25 E19 F06 F09

Compound Numbers : 9602-A0501-N 9602-A0502-N 9602-A0503-N 9602-A0504-N 9602-A0505-N 9602-A0506-N 9602-A0507-N 9602-A0508-N 9602-A0509-N 9602-A0510-N 9602-A0511-N 9602-A0512-N 9602-A0513-N 9602-A0514-N 9602-A0515-N 9602-A0516-N

**• Update codes :**

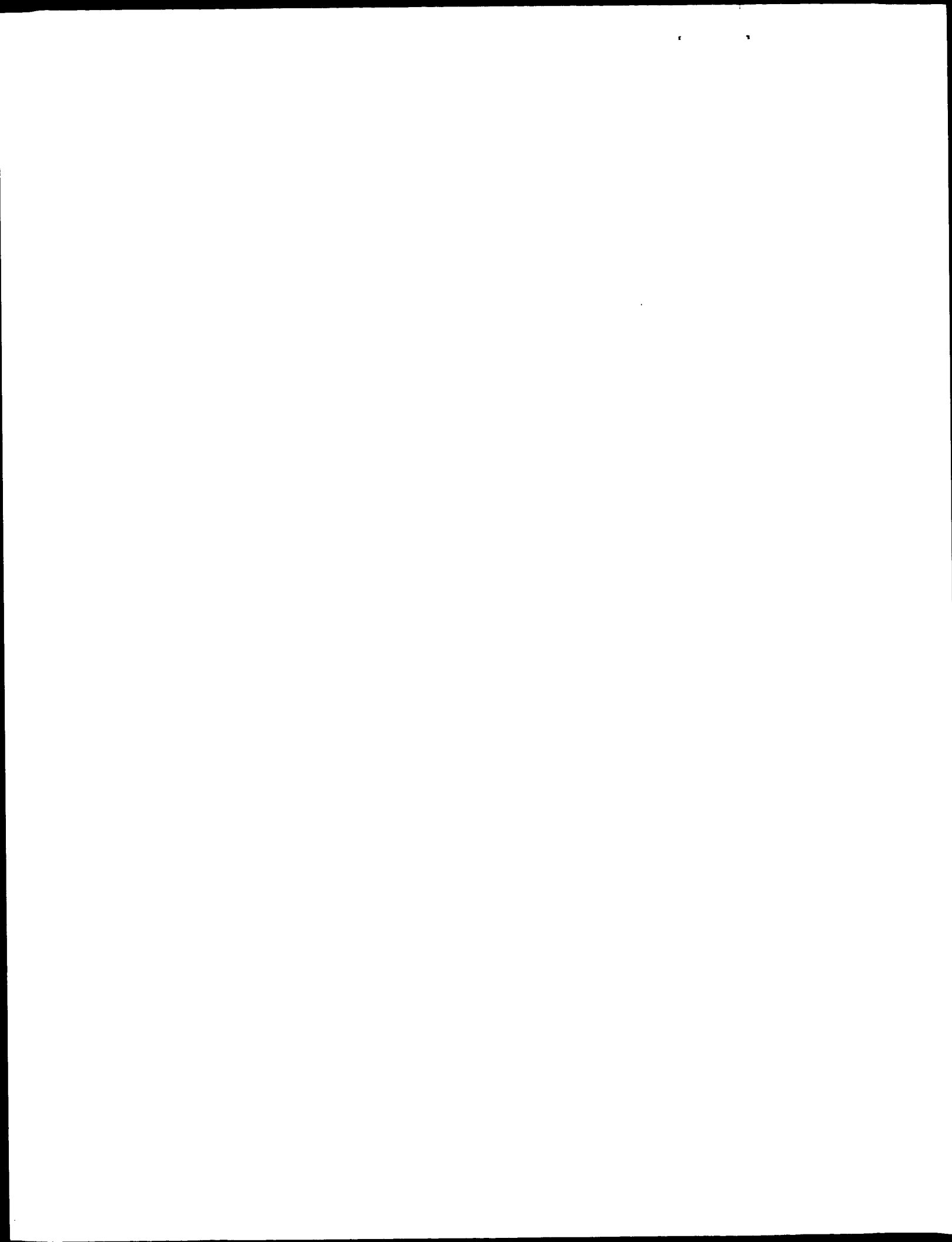
Basic update code : 1996-02

Equiv. update code : 1996-02

**Others :**

Image Copyright

Derwent 2002





⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# ⑫ Offenlegungsschrift ⑩ DE 44 16 438 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 16 438.6  
㉑ Anmeldetag: 10. 5. 94  
㉒ Offenlegungstag: 16. 11. 95

⑤⑦ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 F 19/00**  
C 07 F 9/547  
C 07 F 9/6524  
C 07 F 9/6515  
C 07 F 9/655  
C 11 D 3/395  
C 11 D 7/54  
B 01 J 31/22  
B 01 J 31/06  
D 21 H 21/32  
C 07 D 403/04  
C 07 D 257/00

DE 44 16 438 A 1

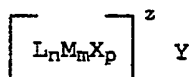
// C07C 409/00, C11D 3/39, 3/37, 3/28, 3/16, 7/38, 7/22, 7/32 (C07D 403/04, 257:00, 233:60, 213:20)

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Müller, Reinhard, Dr., 68199 Mannheim, DE; Greindl, Thomas, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Oftring, Alfred, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Scherr, Günter, Dr., 67065 Ludwigshafen, DE; Geßner, Thomas, Dr., 69120 Heidelberg, DE; Trieselt, Wolfgang, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Potthoff-Karl, Birgit, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Wehlage, Thomas, Dr., 67346 Speyer, DE

⑤④ Ein- oder mehrkernige Metall-Komplexe und ihre Verwendung als Bleich- und Oxidationskatalysatoren

⑤⑦ Ein- oder mehrkernige Metall-Komplexe I



wobei

M für Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI, Kupfer in der Oxidationsstufe I und/oder II, Kobalt in der Oxidationsstufe II und/oder III oder Zink in der Oxidationsstufe II steht,

X eine Koordinations- oder Brückengruppe darstellt,

Y ein Gegenion in der entsprechenden stöchiometrischen Menge zum Ausgleich einer vorhandenen Ladung z bezeichnet, wobei

z als Ladung des Metall-Komplexes positiv, null oder negativ sein kann,

n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 8 bedeuten,

p eine ganze Zahl von 0 bis 32 bezeichnet und

L für bestimmte Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome als Koordinationszentren enthaltende organische Moleküle als Liganden steht.

Die Metall-Komplexe I eignen sich als Bleich- und Oxidationskatalysatoren, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln und bei der Textil- und Papierbleiche.

DE 44 16 438 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 95 508 046/131

16/39

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue ein- oder mehrkernige Metall-Komplexe der allgemeinen Formel I



in der  
M für Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI, Kupfer in der Oxidationsstufe I und/oder II, Kobalt in der Oxidationsstufe II und/oder III oder Zink in der Oxidationsstufe II steht,  
X eine Koordinations- oder Brückengruppe darstellt,  
Y ein Gegenion in der entsprechenden stöchiometrischen Menge zum Ausgleich einer vorhandenen Ladung z bezeichnet, wobei

z als Ladung des Metall-Komplexes positiv, null oder negativ sein kann,  
n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 8 bedeuten,  
p eine ganze Zahl von 0 bis 32 bezeichnet und  
L für bestimmte Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome als Koordinationszentren enthaltende organische Moleküle als Liganden steht.

Weiterhin betrifft die Verwendung der Metall-Komplexe I als Bleich- und Oxidationskatalysatoren, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln und bei der Textil- und Papierbleiche, sowie ein Verfahren zum Bleichen von verschmutzten Substraten unter Verwendung dieser Metall-Komplexe und diese Metall-Komplexe enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen.

Peroxidbleichmittel in wäßrigen Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere für die Textilwäsche, sind seit langem bekannt. Solche Mittel entfalten ihre Wirkung, beispielsweise die Entfernung von Tee-, Obst- oder Rotwein-Verschmutzungen von Textilien, am besten bei Temperaturen von 60 bis 100°C; bei Temperaturen unterhalb 60°C ist ihre Wirkung stark eingeschränkt.

Es ist bekannt, daß viele Übergangsmetall-Ionen die Zersetzung von Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxid freisetzenden Verbindungen wie Natriumperborat katalysieren. Es ist auch vorgeschlagen worden, daß Übergangsmetallsalze zusammen mit chelatisierenden Verbindungen zur Aktivierung von Peroxidbleichmitteln gerade bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden können. Dabei erweist sich nicht jede Kombination von Übergangsmetall und chelatisierender Verbindung als wirksam und die Wirksamkeit einer speziellen Kombination als Bleichkatalysator ist nicht voraussagbar.

In den Schriften EP-A 458 397 (1), EP-A 458 398 (2) und EP-A 549 272 (3) werden Mangan-Komplexe des Typs der Formel I als derartige Bleichkatalysatoren beschrieben. Als Liganden L werden hierbei hauptsächlich aliphatische Makrocyclen mit 3 oder 4 Heteroatomen, meist Stickstoffatomen, die an der freien Bindung Wasserstoff oder eine Methylgruppe tragen, verwendet. Die in (1) bis (3) beschriebenen Mangan-Komplexe sind in ihrer Wirksamkeit, Stabilität und Verträglichkeit als Bleichkatalysatoren jedoch noch nicht voll befriedigend. Außerdem weisen sie Nachteile anderer Art auf, so insbesondere ihre aufwendige und kostenspielige Herstellung.

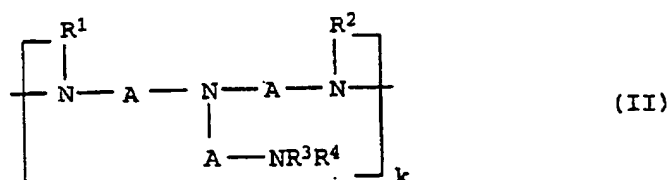
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Bleichkatalysatoren mit verbesserter Wirksamkeit bereitzustellen, die außerdem die Mängel der im Stand der Technik beschriebenen Systeme nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurden ein- oder mehrkernige Metall-Komplexe der allgemeinen Formel I



gefunden, in der  
M für Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI, Kupfer in der Oxidationsstufe I und/oder II, Kobalt in der Oxidationsstufe II und/oder III oder Zink in der Oxidationsstufe II steht,  
X eine Koordinations- oder Brückengruppe darstellt,  
Y ein Gegenion in der entsprechenden stöchiometrischen Menge zum Ausgleich einer vorhandenen Ladung z bezeichnet, wobei  
z als Ladung des Metall-Komplexes positiv, null oder negativ sein kann,  
n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 8 bedeuten,  
p eine ganze Zahl von 0 bis 32 bezeichnet und  
L für einen Liganden steht, welcher ein Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome als Koordinationszentren enthaltendes organisches Molekül darstellt und aus folgenden Substanzklassen ausgewählt ist:

(a) Polyalkylenimine der allgemeinen Formel II

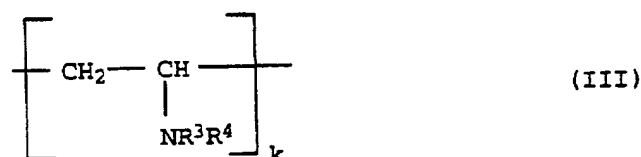


in der

A eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe bezeichnet, R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkyl, welches durch bis zu 19 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen und zusätzlich bis zu 5 Hydroxylgruppen tragen kann, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Acyl, Phenyl oder Benzyl, wobei der aromatische Kern jeweils durch bis zu drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Sulfogruppen oder Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder Gruppierungen der Formel  $-(\text{CH}_2)_l-\text{COOH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_l-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(\text{CH}_2)_l-\text{PO}_3\text{H}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_l-\text{OH}$  steht, wobei l jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können, und k eine Zahl von 2 bis 1 000 000 bezeichnet;

(b) mit Polyaldehyden, Epihalogenhydrinen oder bifunktionellen Verbindungen der Formel  $\text{Z}-(\text{CH}_2)_l-\text{Z}$ , wobei Z für Halogen, Tosylat, Carboxyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Halogen-carbonyl steht und l eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, vernetzte oder teilvernetzte Polyalkylenimine II;

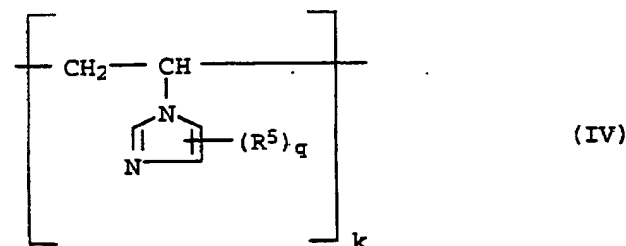
(c) Polyvinylamine der allgemeinen Formel III



in der R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und k die oben genannten Bedeutungen haben;

(d) Copolymerisate und Terpolymerisate der Polyvinylamine III mit Acryl- oder Methacrylsäure, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Acryl- oder Methacrylsäureestern, Acryl- oder Methacrylamid, welches am Amidstickstoff durch ein oder zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste substituiert sein kann, Acryl- oder Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol oder Styrol;

(e) Polyvinylimidazole der allgemeinen Formel IV



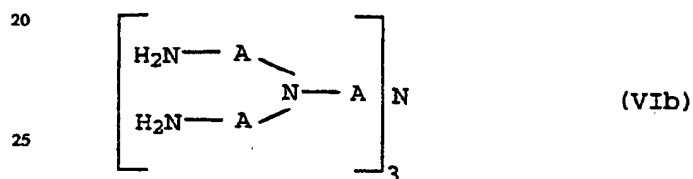
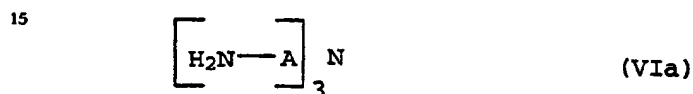
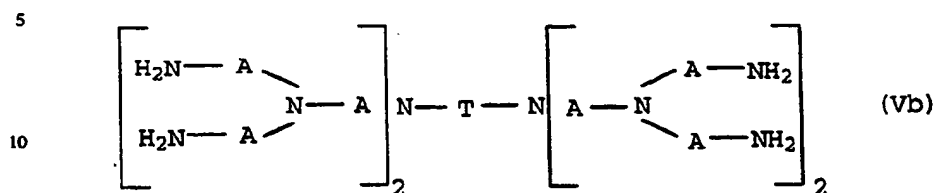
in der

R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkyl, welches durch bis zu 19 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen und zusätzlich bis zu 5 Hydroxylgruppen tragen kann, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Acyl, Phenyl oder Benzyl, wobei der aromatische Kern jeweils durch bis zu drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Sulfogruppen oder Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder Gruppierungen der Formel  $-(\text{CH}_2)_r-\text{COOH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-\text{PO}_3\text{H}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_r\text{H}$  steht, wobei r jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 4 und 1 eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können,

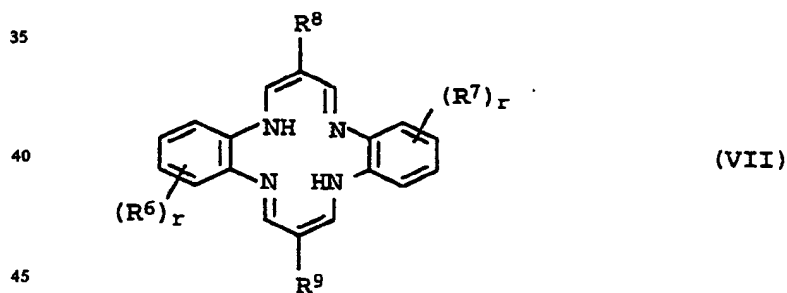
q eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet und

k eine Zahl von 2 bis 1 000 000 bezeichnet;

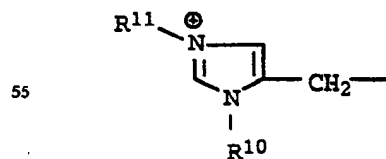
(f) Polyamine der allgemeinen Formel Va, Vb, VIa und VIb



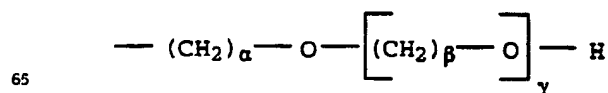
in denen  
A eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe  
T eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylengruppe bedeutet;  
(g) Tetraazaanullene der allgemeinen Formel VII



in der  
R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die Bedeutungen von R<sup>5</sup> haben sowie zusätzlich für Imidazoliummethyl-Gruppierungen der Formel

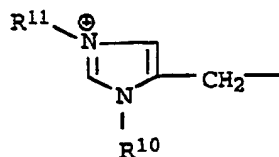


in der R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen oder Polyoxyalkylenreste der Formel

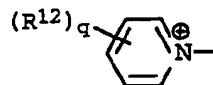


mit  $\alpha$  und  $\beta = 1$  bis 3 und  $\gamma = 0$  bis 20 bezeichnen,

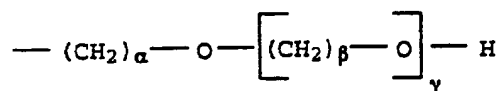
stehen,  
 $R^8$  und  $R^9$  die Bedeutungen von  $R^1$  bis  $R^4$  haben sowie zusätzlich für Sulfogruppen, Carboxylgruppen oder Phosphonsäuregruppen, die auch in Salzform vorliegen können, Imidazoliummethyl-Gruppierungen der Formel



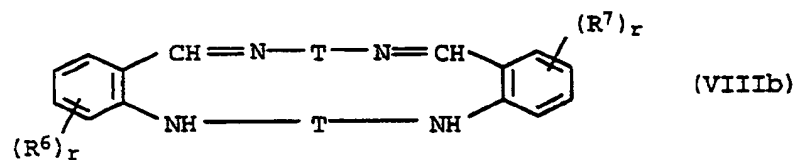
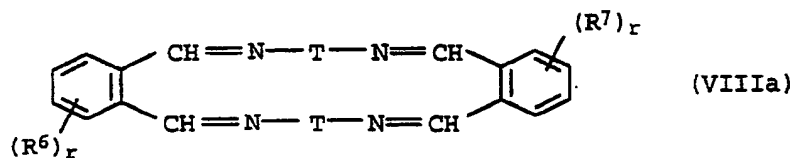
in der  $R^{10}$  und  $R^{11}$  die oben genannten Bedeutungen haben, oder Pyridinium-Gruppierungen der Formel



in der  $R^{12}$   $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen oder Polyoxyalkylenreste der Formel

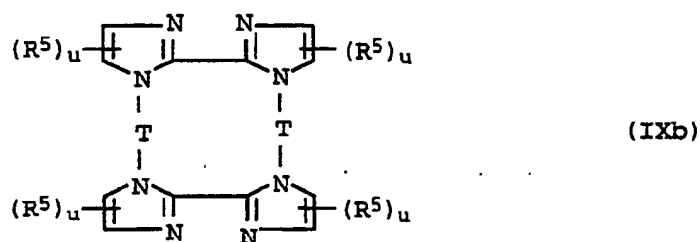
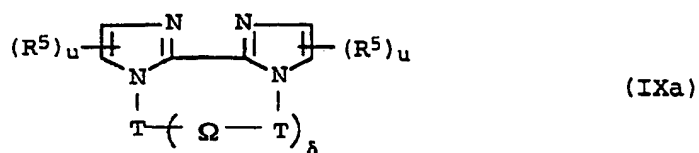


mit  $\alpha$  und  $\beta = 1$  bis 3 und  $\gamma = 0$  bis 20 bedeuten und  $q$  die oben genannte Bedeutung hat, stehen und  $r$  die oben genannte Bedeutung hat;  
 (h) Makrocyclen der allgemeinen Formel VIIla und VIIlb



in denen  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $T$  und  $r$  die oben genannten Bedeutungen haben;

(i) cyclische Bisimidazol-Derivate der allgemeinen Formel IXa und IXb



**in denen**

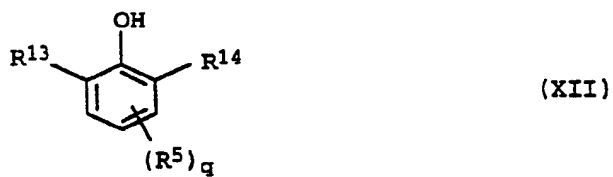
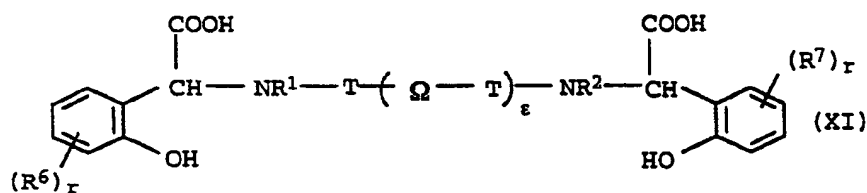
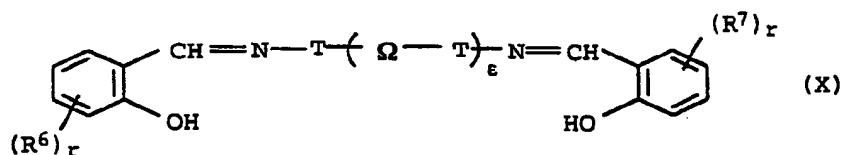
u jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 2 und

$\delta$  eine ganze Zahl von 1 bis 5 bezeichnet,

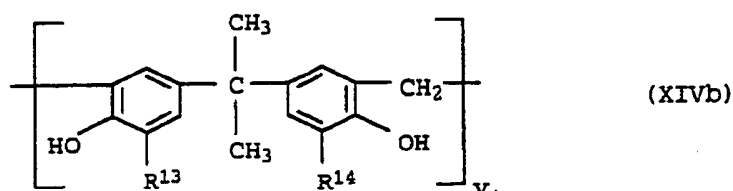
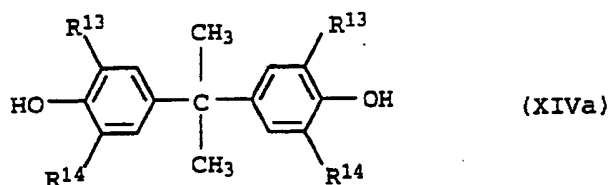
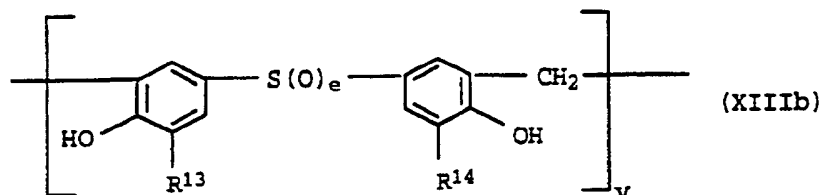
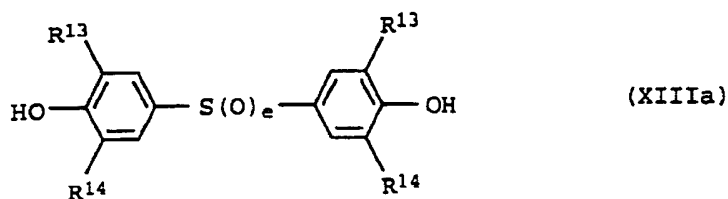
$\Omega$  für Sauerstoff oder  $-\text{NR}^1-$  steht, wobei  $\text{R}^1$  die obengenannte Bedeutung hat, und

$R^5$  und  $T$  die oben genannten Bedeutungen haben;

(j) Phenole der allgemeinen Formel X bis XIVb







in denen

$\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  für Wasserstoff oder Gruppierungen der Formel  $-\text{CH}_2-\text{N}[(\text{CH}_2)_l-\text{COOH}]_2$  stehen, wobei  $l$  die oben genannte Bedeutung hat und mindestens einer der Reste  $\text{R}^{13}$  oder  $\text{R}^{14}$  von Wasserstoff verschieden ist,

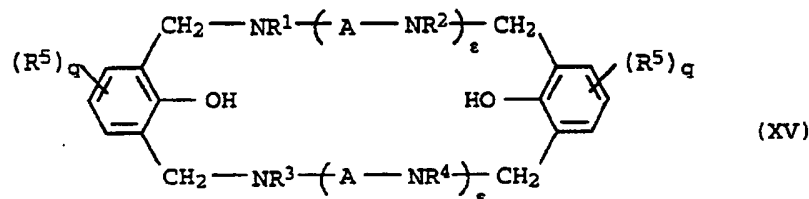
$v$  eine Zahl von 1 bis 100 000 bezeichnet,

$e$  die Zahl 0, 1 oder 2 bezeichnet,  $\varepsilon$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 bezeichnet und

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^7, \text{T}, \text{q}, \text{r}$  und  $\Omega$  die oben genannten Bedeutungen haben,

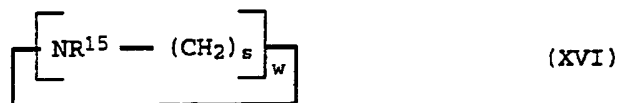
wobei die phenolischen Hydroxylgruppen und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können;

(k) phenolische Kronenether der allgemeinen Formel XV



in der  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$ ,  $\text{A}$ ,  $\varepsilon$  und  $q$  die oben genannten Bedeutungen haben;

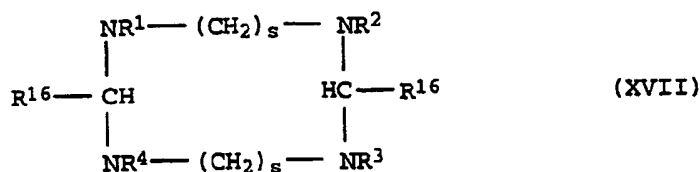
(l) Azamakrocyclen der allgemeinen Formel XVI



in der

R<sup>15</sup> für Gruppierungen der Formel  $-(CH_2)_i-COOH$ ,  $-(CH_2)_i-SO_3H$ ,  $-(CH_2)_i-PO_3H_2$ ,  $-(CH_2)_i-OH$  oder durch 1 bis 19 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochenes und/oder 1 bis 5 Hydroxylgruppen tragendes C<sub>2</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkyl steht, wobei i jeweils eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können, s die Zahl 2 oder 3 und w die Zahl 3 oder 4 bezeichnet;

(m) Azamakrocyclen der allgemeinen Formel XVII

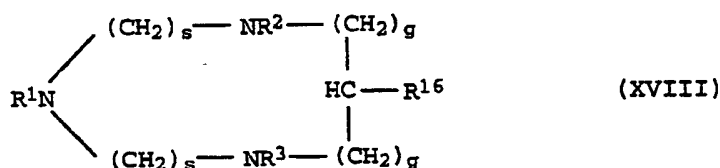


in der

R<sup>16</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkyl, welches durch bis zu 19 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen und zusätzlich bis zu 5 Hydroxylgruppen tragen kann, Phenyl oder Benzyl, wobei der aromatische Kern jeweils durch bis zu drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Sulfogruppen oder Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder Gruppierungen der Formel  $-(CH_2)_r-COOH$ ,  $-(CH_2)_r-SO_3H$ ,  $-(CH_2)_r-PO_3H_2$  oder  $-(CH_2)_r-OH$  steht, wobei r jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können, s die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

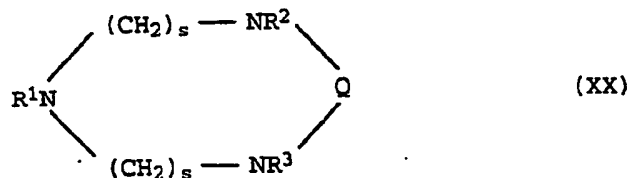
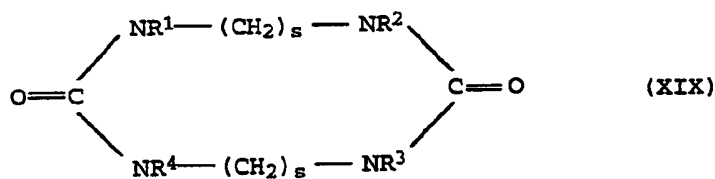
R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben genannten Bedeutungen haben;

(n) Azamakrocyclen der allgemeinen Formel XVIII



in der die Variablen g unabhängig voneinander 0 oder 1 bezeichnen und R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup>, R<sup>16</sup> und s die oben genannten Bedeutungen haben;

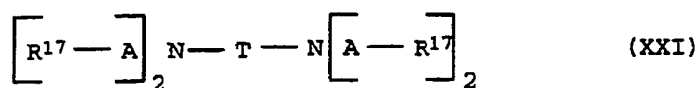
(o) Oxo-Azamakrocyclen der allgemeinen Formel XIX und XX



in denen Q eine aus 1 bis 3 C-Atomen bestehende Gruppierung mit 1 oder 2 Carbonylgruppen und Methylengruppen als restlichen Elementen darstellt, und R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> sowie s die oben genannten Bedeutungen haben;

(p) Bis-azamakrocyclen, in denen zwei Moleküle der allgemeinen Formel XVI bis XX jeweils über einen ihrer Reste R<sup>15</sup> bzw. R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> mittels eines Brückengliedes der Struktur  $-T-$  oder  $-A-(O-A)_h-$  zwischen den beiden Stickstoffatomen verknüpft sind, wobei h für eine ganze Zahl von 1 bis 19 steht und die Reste R<sup>15</sup> hierbei zusätzlich die Bedeutungen von R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> haben können;

(q) Tetra-azamakrocyclen der allgemeinen Formel XXI



in der  $\text{R}^{17}$  für einen Azamakrocyclus der allgemeinen Formel XVI bis XX, welcher über eines seiner Stickstoffatome unter Fortfall des zugehörigen Restes  $\text{R}^{15}$  bzw.  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  an die A-Gruppierung in der Formel XXI gebunden ist, steht und A und T die oben genannten Bedeutungen haben, wobei die Reste  $\text{R}^{15}$  hierbei zusätzlich die Bedeutungen von  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  haben können.

Die Koordinations- oder Brückengruppe X wird bevorzugt ausgewählt aus  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{J}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OOH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{N}_3^{3-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}(\text{R}^{18})_3$ ,  $\text{N}(\text{R}^{18})_2^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{O}^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{COO}^-$ ,  $(\text{R}^{18})_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}-\text{C}(\text{O}^-)-\text{C}(\text{R}^{18})_3$ ,  $\text{R}^{18}\text{SO}_3^-$  und  $\text{R}^{18}\text{SO}_4^-$ , wobei  $\text{R}^{18}$  jeweils Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aralkyl oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Aryl bezeichnet.

Das Gegenion Y wird bevorzugt ausgewählt aus

— bei positivem z:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{SO}_4^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{COO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  
— bei negativem z:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{R}^{18}\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{R}^{18})_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{R}^{18})_3\text{NH}^+$  und  $(\text{R}^{18})_4\text{N}^+$ ,

wobei  $\text{R}^{18}$  die oben genannte Bedeutung hat.

Als lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{60}$ -Alkylreste kommen beispielsweise in Betracht Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec-Pentyl, neo-Pentyl, tert-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl. Hiervon werden  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkylreste, insbesondere  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylreste, vor allem  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste, bevorzugt.

Als durch Sauerstoffatome unterbrochene und/oder gegebenenfalls Hydroxylgruppen tragende  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{60}$ -Alkylreste eignen sich beispielsweise Gruppierungen der Formel  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_h-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ , wobei h für eine ganze Zahl von 0 bis 19 steht,  $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_h-\text{C}_3\text{H}_6-\text{OH}$  oder  $-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_f-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OH}$ , wobei f für eine ganze Zahl von 0 bis 14 steht, sowie  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$  oder  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Als  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Acylgruppen eignen sich beispielsweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, n-Hexadecanoyl oder n-Octadecanoyl.

Für die Variable A kommen insbesondere von 1,2-Alkyleneoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder den Butylenoxiden abgeleitete Strukturen in Betracht. Weiterhin eignen sich aber auch Trimethylen  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  oder Tetramethylen  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

Für die Variable T kommen außer den Bedeutungen von A noch verzweigte Alkylstrukturen wie  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  in Betracht. Weiterhin eignen sich Polymethylengruppierungen der Formel  $-(\text{CH}_2)_t-$  mit  $t = 5$  bis 8.

Als substituierte Phenyl- oder Benzylreste können z. B. o-, m- oder p-Methyl-, 2,4- oder 2,6-Dimethyl-, 2,4- oder 2,6-Dichlor-, 2,4,6-Trimethyl-, 3- oder 4-Sulfo-, o-, m- oder p-Hydroxy- oder 2,6-Dimethyl-4-sulfo-Systeme aufgezählt werden.

Bevorzugte Bereiche bzw. Werte für Indices sind folgende:

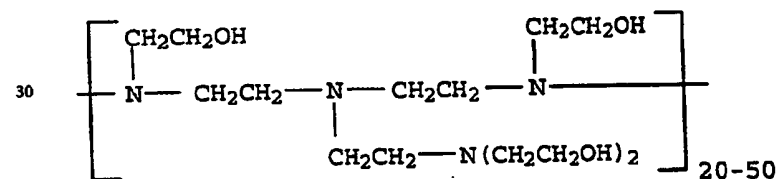
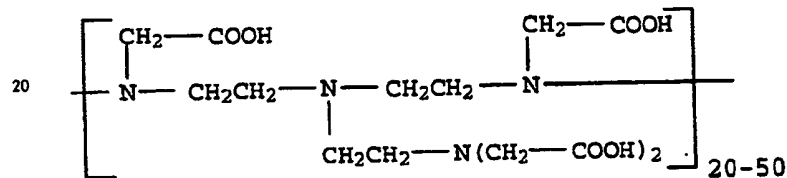
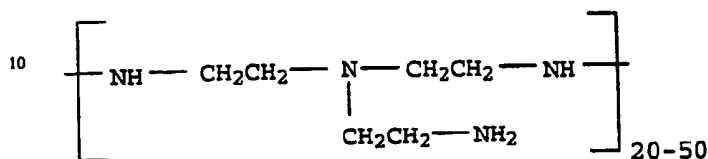
- für z von +4 bis -4, insbesondere 0, +1, +2 und +3;
- für n von 1 bis 4, insbesondere 1 und 2;
- für m von 1 bis 4, insbesondere 1 und 2;
- für p von 0 bis 16, insbesondere von 1 bis 8;
- für k von 3 bis 5 000, insbesondere von 5 bis 100;
- für l 1 und 2;
- für r 0, 1 und 2;
- für q 0 und 1;
- für u 0 und 1;
- für e 2;
- für v von 2 bis 10 000;
- für h von 1 bis 5;
- für f von 1 bis 4;
- für s 1 oder 2;
- für s 0, 1 oder 2.

Beispiele für  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aralkyl und  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Aryl als Bedeutungen für  $\text{R}^{18}$  sind Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl, Phenyl und Toly. Bedeutet  $\text{R}^{18}$  eine Alkylgruppe, werden hierbei Methyl und Ethyl besonders bevorzugt.

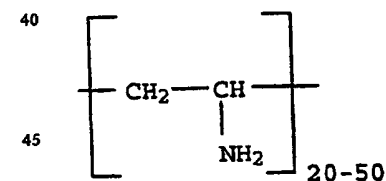
Besonders bevorzugt unter den genannten Metall-Komplexen werden einkernige Mangan-Komplexe, bei denen Mn in der Oxidationsstufe II, III, IV, V oder VI vorliegt, m und n jeweils für die Zahl 1 stehen und p eine ganze Zahl von 1 bis 3 bezeichnet.

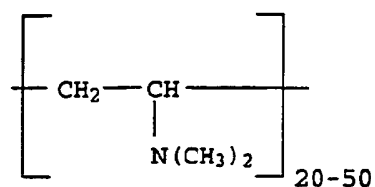
Weiterhin werden besonders bevorzugt unter den genannten Metall-Komplexen zweikernige Mangan-Komplexe, bei denen Mn in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI vorliegt, m für die Zahl 2, n für die Zahl 1 oder 2 und p für eine ganze Zahl von 3 bis 5 steht.

Typische Beispiele für Liganden L in den erfindungsgemäßen ein- oder mehrkernigen Metall-Komplexen I sind:  
bei (a)

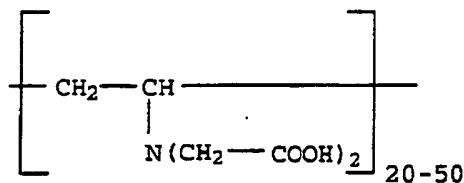


bei (b) mit  $\text{OHC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHO}$ , Epichlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{O}-\text{SO}_2-\text{OCH}_3)_2$  oder  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  vernetzte Polymere der als Beispiele bei (a) genannten Strukturen  
bei (c)



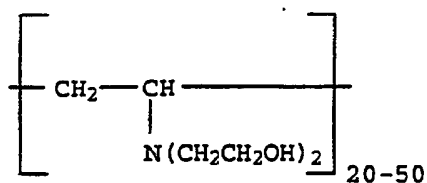


5



10

15



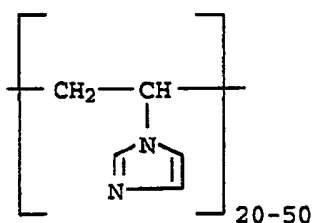
20

25

bei (d) Copolymerisate der unter (c) genannten Strukturen mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol und Styrol im Gew.-Verhältnis Polyvinylamin zu Comonomer von 20 : 1 bis 1 : 3.

30

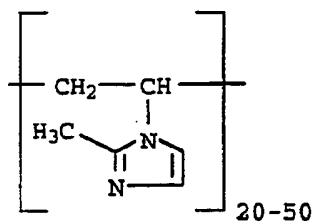
bei (e)



35

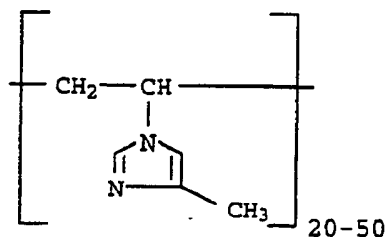
40

45



50

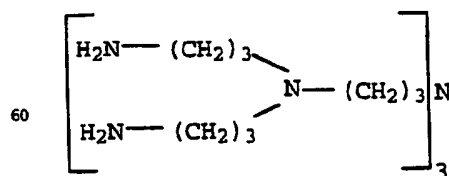
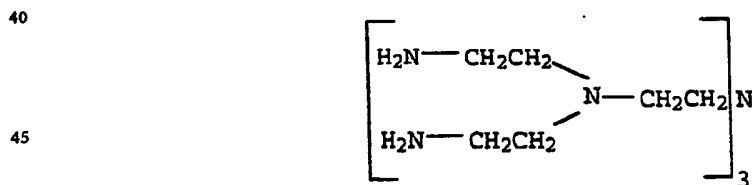
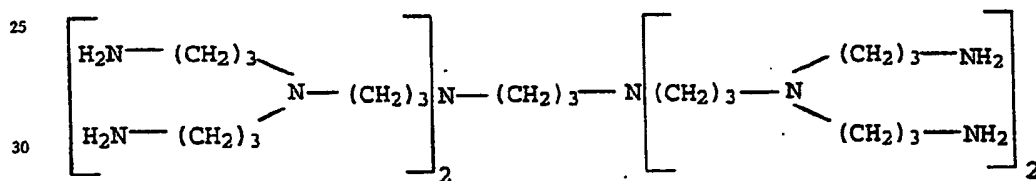
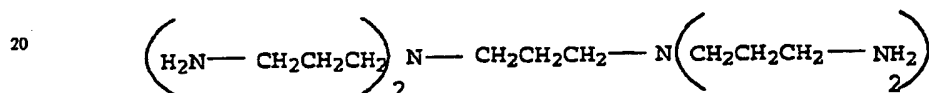
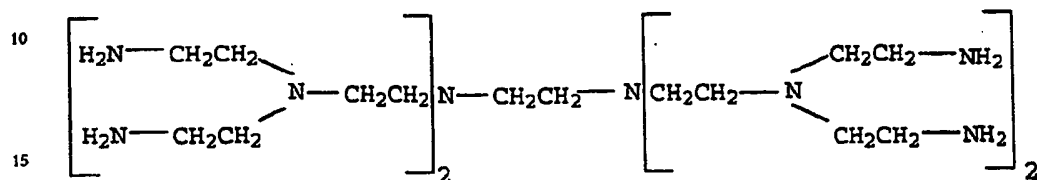
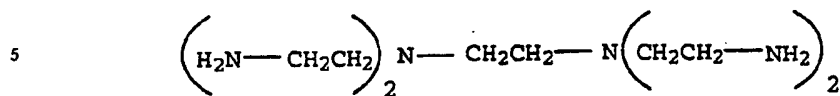
55



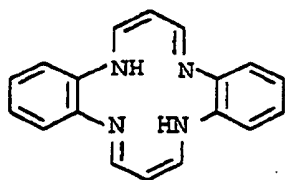
60

65

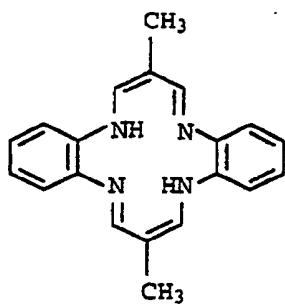
bei (f)



bei (g)



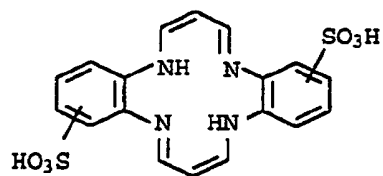
5



10

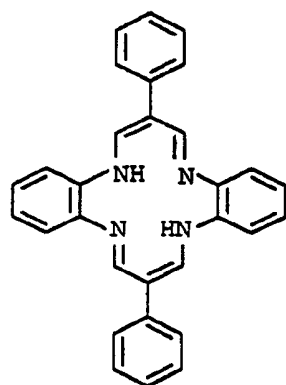
15

20



25

30



35

40

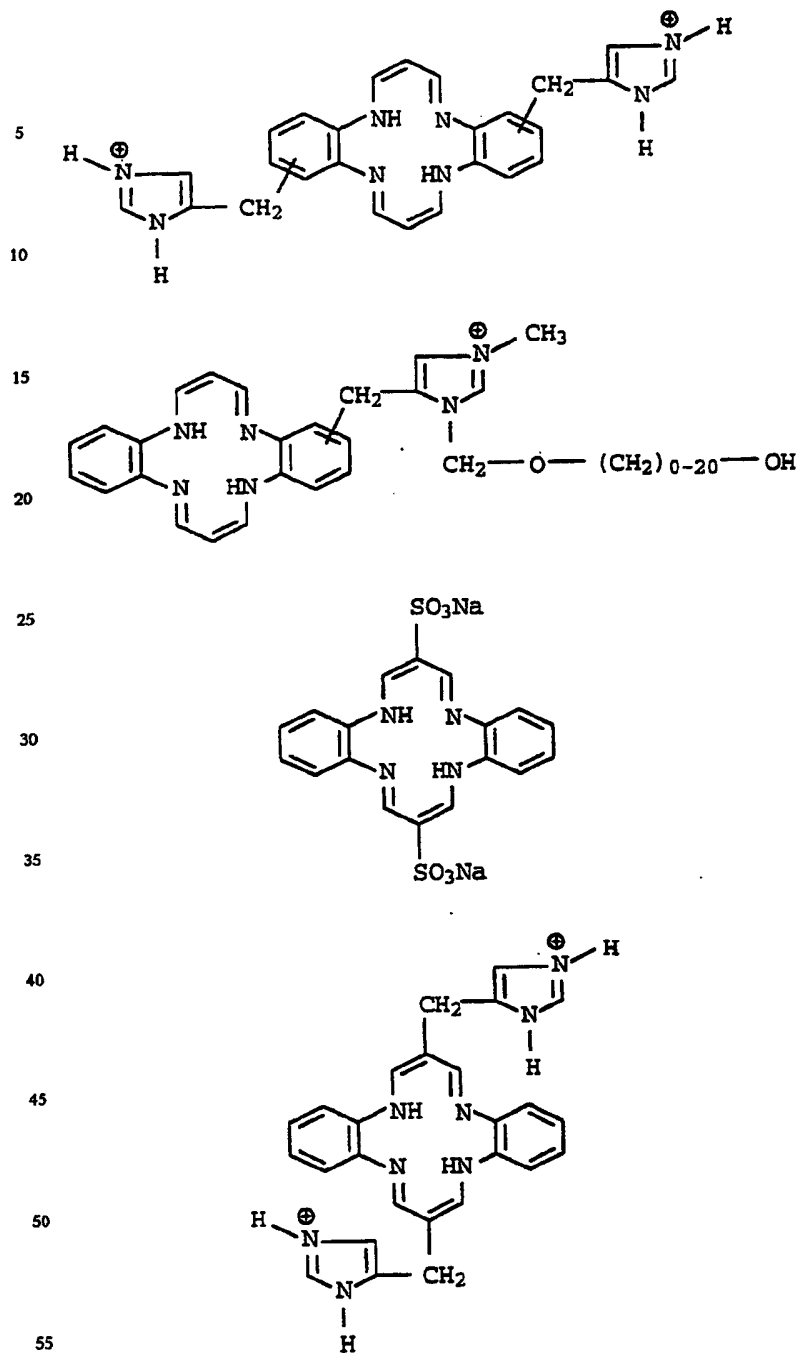
45

50

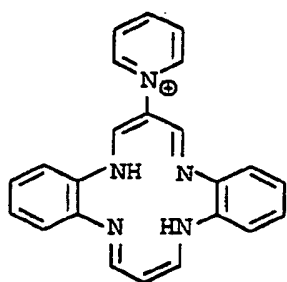
55

60

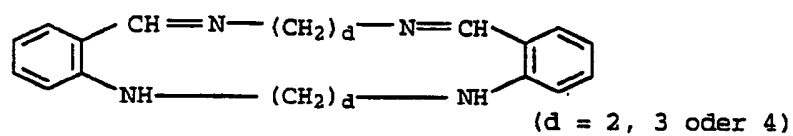
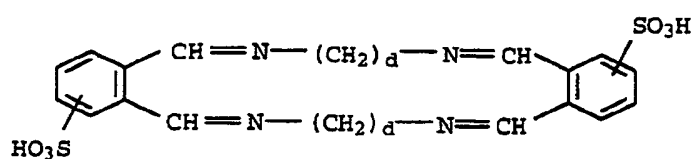
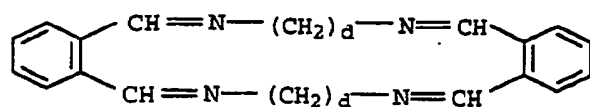
65



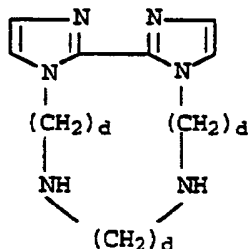
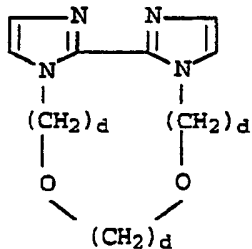
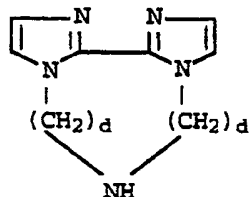
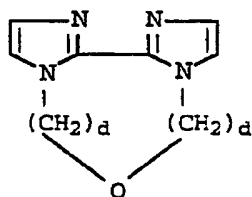


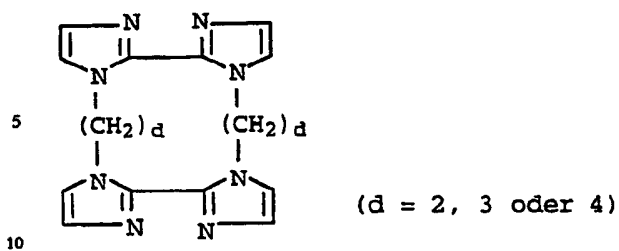


bei (h)

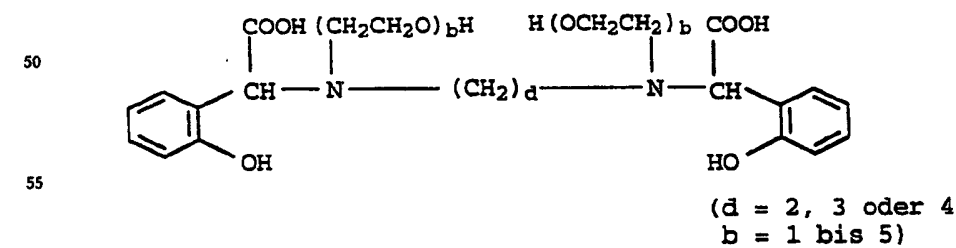
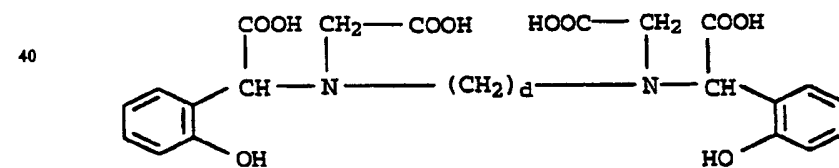
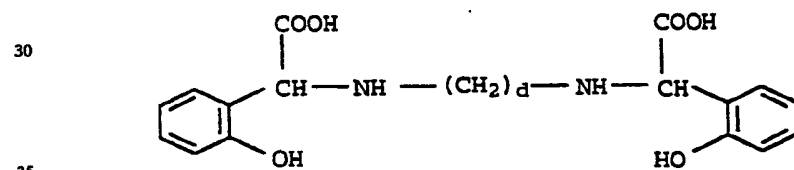
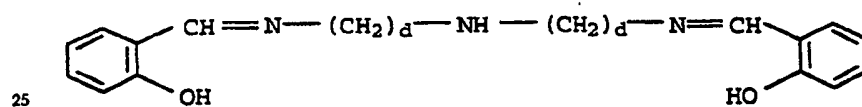
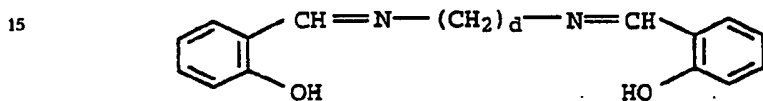


bei (i)



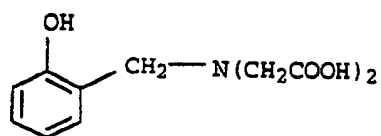


bei (j)

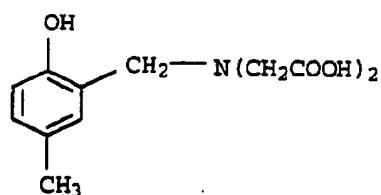


60

65

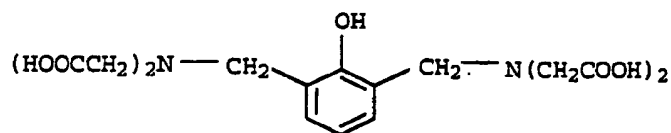


5

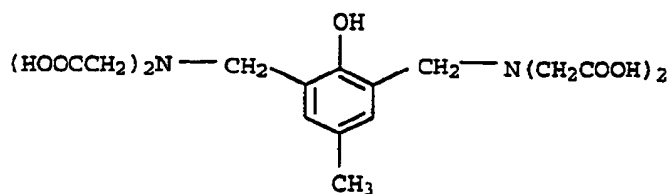


10

15

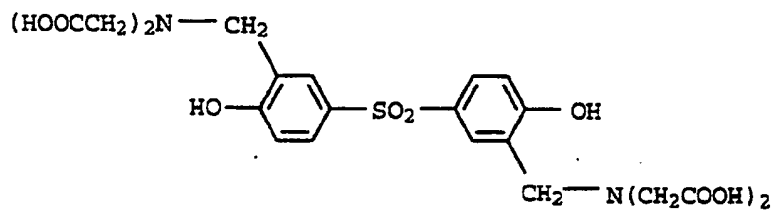


20



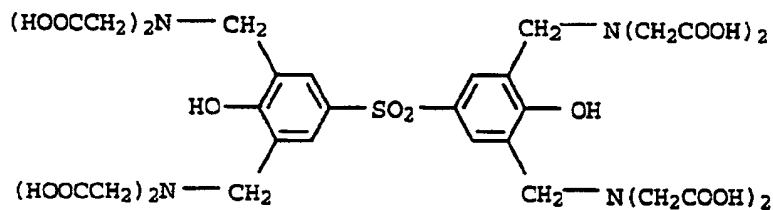
25

30



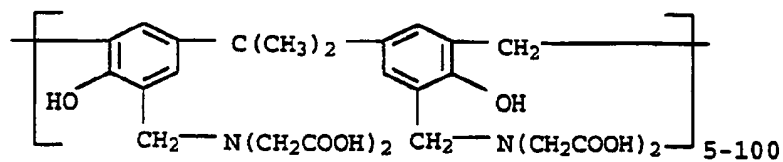
35

40



45

50

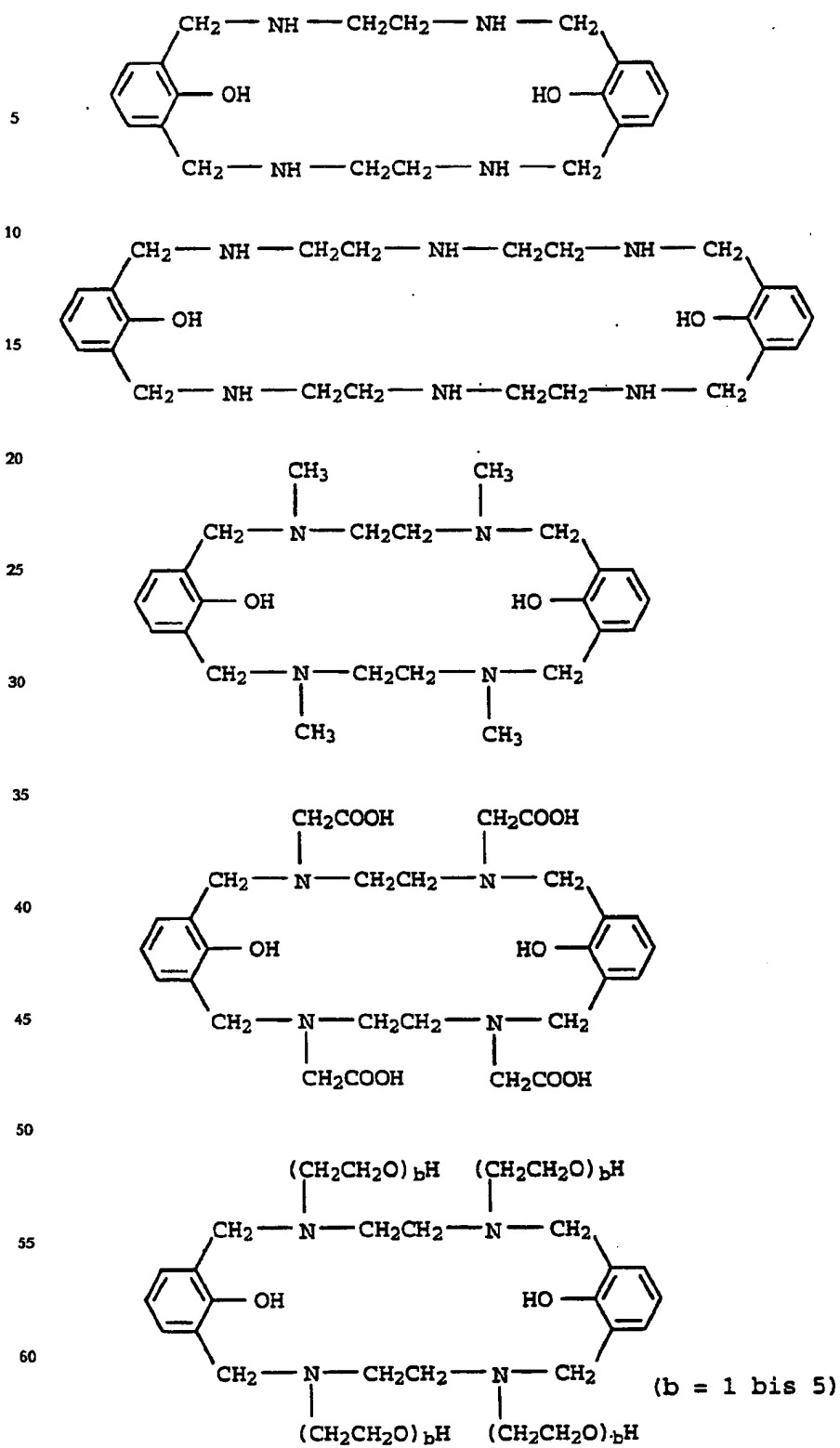


55

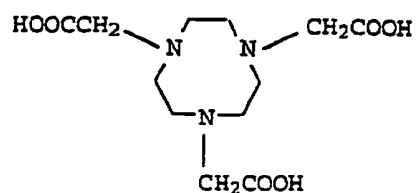
60

zu (k)

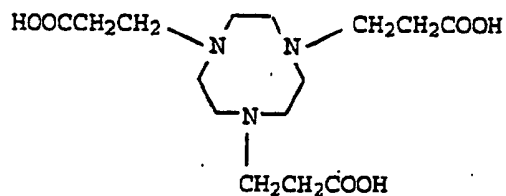
65



zu (I)

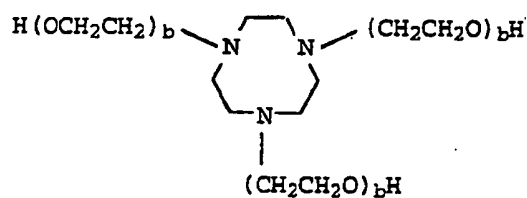


5



10

15



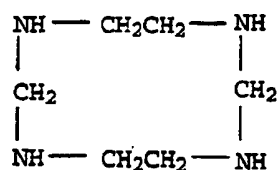
20

25

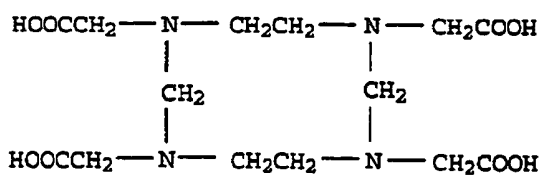
(b = 1 bis 5)

zu (m)

30

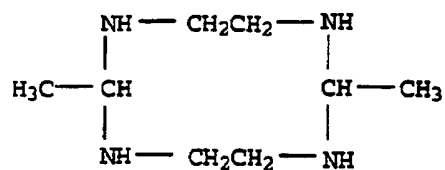


35



40

45

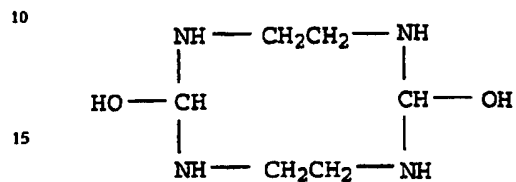
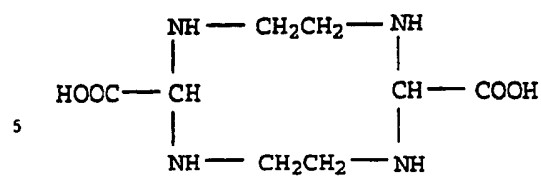


50

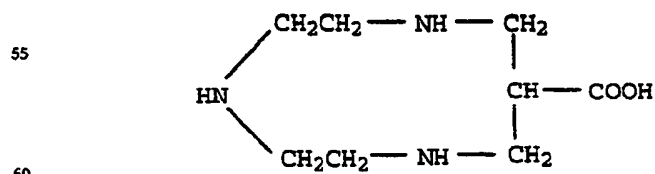
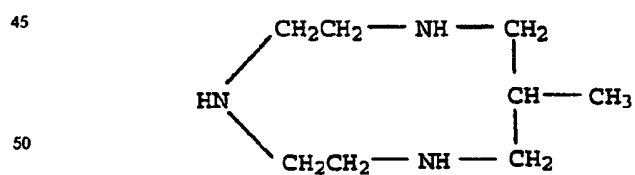
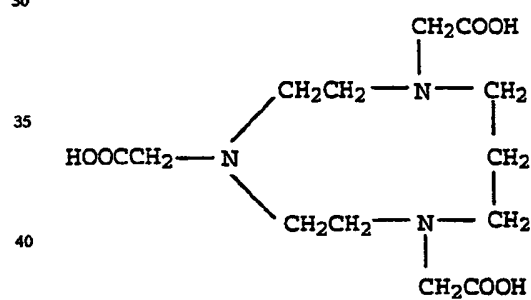
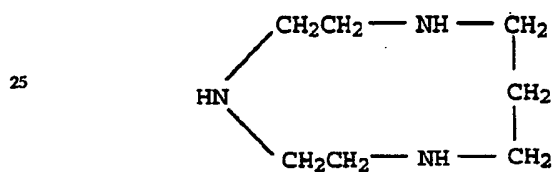
55

60

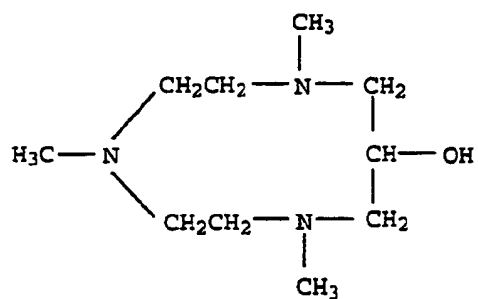
65



20 zu(n)

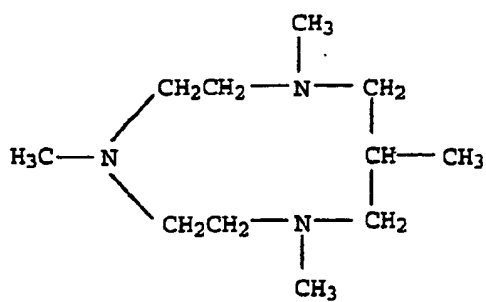


65



5

10

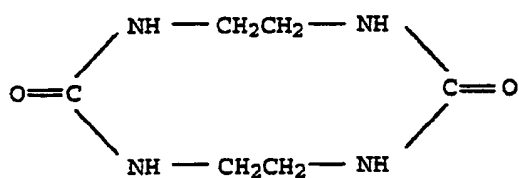


15

20

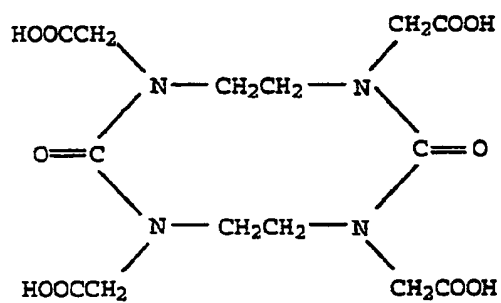
25

zu (o)



30

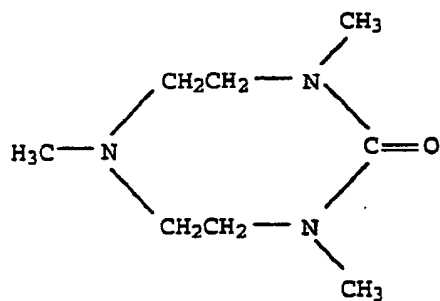
35



40

45

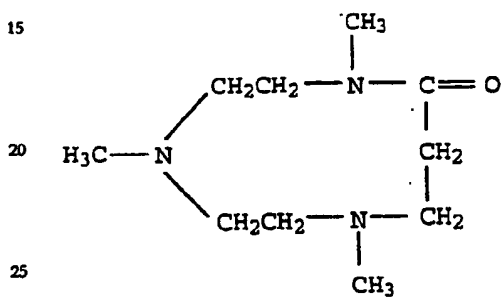
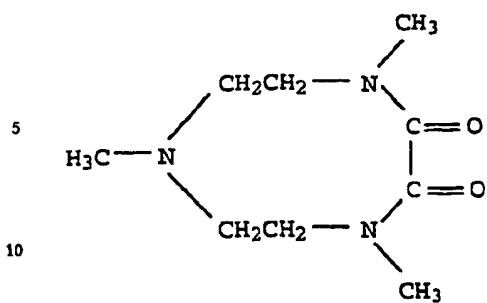
50



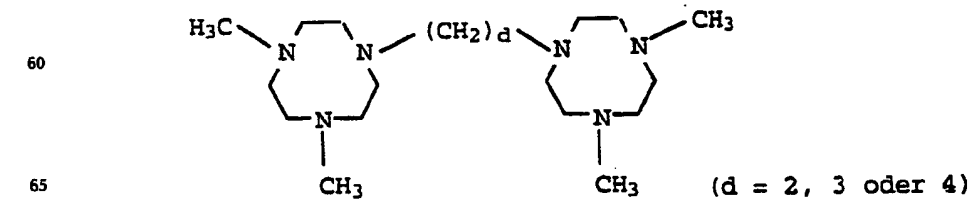
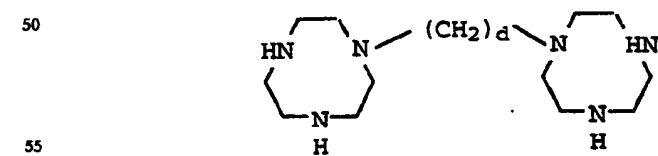
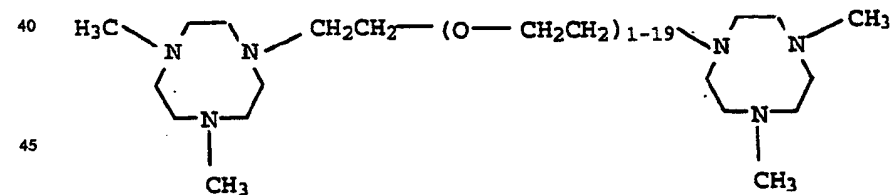
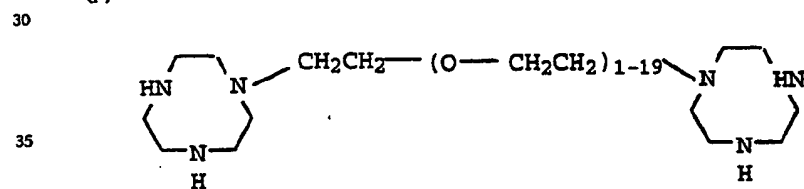
55

60

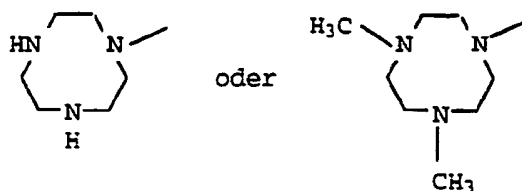
65



zu (p)

zu (q) Verbindungen der Formel XXI, bei denen R<sup>10</sup> für

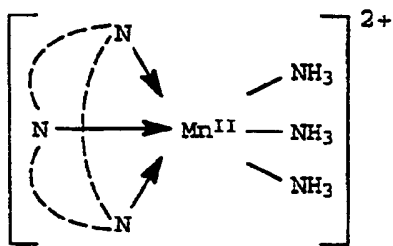
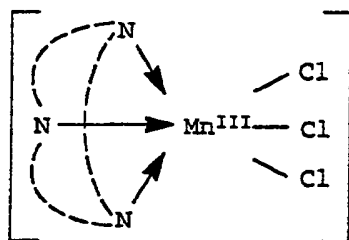




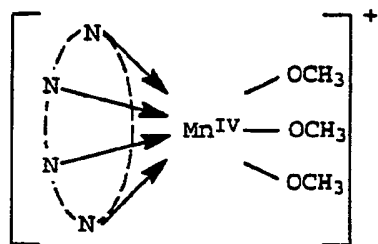
steht und s die Zahl 2 und t die Zahl 2, 3 oder 4 bezeichnet.

Typische Beispiele für Mangan-Komplexe der allgemeinen Struktur  $[L_n Mn_m X_p]^z$  sind:

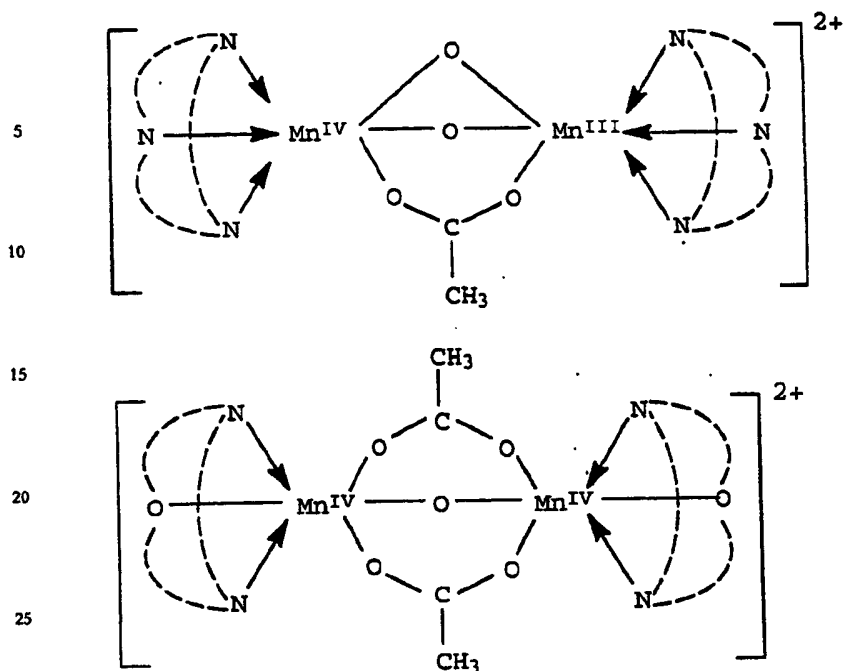
— einkernige Komplexe mit einem dreizähligen erfindungsgemäßen Liganden L



— einkernige Komplexe mit einem vierzähligen erfindungsgemäßen Liganden L



— zweikernige Komplexe mit einem dreizähligen erfindungsgemäßen Liganden L



Die Synthesen der genannten Liganden L und die Herstellung der erfindungsgemäßen Mangan-Komplexe I hieraus beruhen auf an sich bekannten Methoden und sind dem Fachmann geläufig.

Die erfindungsgemäßen ein- oder mehrkernigen Metall-Komplexe I eignen sich in hervorragender Weise als Bleich- und Oxidationskatalysatoren, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln und bei der Textil- und Papierbleiche. Besonders hervorzuheben sind hier Textilwaschmittel in Form von Pulverwaschmitteln oder als flüssige Formulierungen und Geschirreinigungsmittel. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren ist dabei ihre Stabilität gegenüber Hydrolyse und Oxidation. Die Metall-Komplexe I selbst besitzen die katalytische Aktivität und sind insbesondere in einer Vielzahl von Textilwaschmittelformulierungen hochwirksam. Sie verbessern in solchen Formulierungen nicht nur die Bleichwirkung von Wasserstoffperoxid, sondern auch von organischen und anorganischen Peroxysäure-Verbindungen.

Als weitere anwendungstechnische Vorteile, insbesondere in Textilwaschmittelformulierungen, sind zu nennen ihre universelle Wirksamkeit bei der Entfernung aller Arten von Verschmutzungen, sowohl hydrophiler als auch hydrophober Natur, und ihre Verträglichkeit mit den üblichen Waschmittel-Enzymen wie Proteasen, Cellulasen, Lipasen, Amylasen oder Oxidasen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch ein Verfahren zum Bleichen von verschmutzten Substraten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das verschmutzte Substrat in wäßriger Bleichflotte mit Peroxyverbindungen und einer wirksamen Menge eines oder mehrerer ein- oder mehrkerniger Metall-Komplexe I als Bleichkatalysatoren in Kontakt bringt, um miteinander zu wechselwirken und eine Reinigungswirkung auf dem Substrat zu erzielen.

Dabei enthält die wäßrige Bleichflotte vorzugsweise diese Metall-Komplexe, bezogen auf das Gewicht der Bleichflotte, in einer Menge von 0,001 bis 100 ppm Metall, insbesondere 0,01 bis 20 ppm Metall, vor allem 0,03 bis 10 ppm Metall (ppm bedeutet "parts per million", bezogen auf das Gewicht). Höhere Metall-Gehalte, etwa bis zu 500 ppm, können bei industriellen Bleichprozessen, beispielsweise auf dem Textil- oder Papiersektor, zweckmäßig sein. Die zuerst genannten niedrigen Metall-Gehalte beziehen sich vornehmlich auf Haushaltstextilwaschmittel.

Wäßrige Wasch- und Bleichflotten, die Peroxyverbindungen und die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren enthalten, sind im neutralen und alkalischen pH-Bereich, also von ca. pH 7 bis pH 14, wirksam. Ein Wirkungsoptimum liegt bei pH 8 bis pH 11.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen, enthaltend neben den üblichen Bestandteilen übliche Mengen an Peroxyverbindungen und eine wirksame Menge eines oder mehrerer ein- oder mehrkerniger Metall-Komplexe I als Bleichkatalysatoren.

Als wirksame Menge der Metall-Komplexe I sind hierbei üblicherweise Mengen von 0,0001 bis 0,5 Gew.-% Metall, insbesondere 0,00025 bis 0,25 Gew.-% Metall, vor allem 0,0005 bis 0,1 Gew.-% Metall, bezogen auf das Gewicht der Formulierungen, anzusehen. Diese Mengen können je nach landesüblichen Gepflogenheiten der Waschmittelzusammensetzungen leicht schwanken.

Peroxyverbindungen, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren verwendet werden können, umfassen Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindungen, Wasserstoffperoxid erzeugende Systeme, Peroxysäuren und ihre Salze und Peroxysäure-Vorstufen sowie Mischungen hieraus.

Als Wasserstoffperoxid-Quellen sind beispielsweise Alkalimetallperoxide, Harnstoff-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Komplexe, Alkalimetallperborate, -percarbonate, -perphosphate und -persulfate bekannt. Von besonderer Bedeutung sind Natriumperborat-Monohydrat und -Tetrahydrat. Die genannten Bleichmittel können in Kombination mit Peroxysäure-Vorstufen eingesetzt werden.

Beispiele für Peroxysäure-Vorstufen mit quaternären Ammonium-Strukturen sind 2-(N,N,N-Triethylammonium)ethyl-4-sulfophenylcarbonat, N-Octyl-N,N-dimethyl-N-10-carbophenoxydecylammoniumchlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl-Natrium-4-sulfophenylcarboxylat und N,N,N-Trimethylammonium-toluyloxybenzolsulfonat.

Bevorzugte Klassen von Bleichmittel-Vorstufen, d. h. Peroxysäure-Vorstufen, sind neben den oben genannten quaternären Ammoniumsalzen Ester einschließlich der Acylphenolsulfonate und der Acylalkylphenolsulfonate sowie Acylamide.

Von besonderem Interesse sind hierbei die in der Praxis gern eingesetzten, oft auch als Bleichaktivatoren bezeichneten Verbindungen Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat, N,N,N',N'-Tetraacetylthyldiamin (TA-ED), Natrium-1-methyl-2-benzoyloxy-benzol-4-sulfonat, Natrium-4-methyl-3-benzoyloxy-benzoat, Natriumnanoyloxybenzolsulfonat, Natrium-3,5,5-trimethylhexanoyloxybenzolsulfonat, 2-Phenyl-benz-(4H)1,3-oxazin-4-on, Glucosepentaacetat und Tetraacetylxylose.

Auch aliphatische oder aromatische Mono- oder Dipercarbonsäuren eignen sich als Peroxyverbindungen. Beispiele hierfür sind Peroxy- $\alpha$ -naphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, N,N-Phthaloylaminoperoxycapronsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxyisophthalsäure, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure und 4,4-Sulfonylbisperoxybenzoesäure.

Weiterhin eignen sich als Peroxyverbindungen anorganische Peroxysäure-Salze, z. B. Kaliummonopersulfat.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen enthalten üblicherweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 25 Gew.-% an Peroxyverbindungen.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen enthalten in der Regel weiterhin die hierfür üblichen Bestandteile in den hierfür üblichen Mengen, d. h. insbesondere oberflächenaktive Substanzen und Gerüst- oder Builder-Substanzen. Die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren sind mit diesen Bestandteilen der Formulierungen sowie mit weiteren gegebenenfalls mit enthaltenen Hilfsmitteln weitgehend verträglich.

Die Art und die Menge von oberflächenaktiven Substanzen (Tensiden), Gerüst- oder Builder-Substanzen und Hilfsmitteln für Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen sind dem Fachmann geläufig und brauchen hier deshalb nicht weiter ausgeführt werden.

Bei anwendungstechnischen Tests zeigten marktübliche Kompaktwaschmittelformulierungen, die die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren in den angegebenen Mengen enthielten, eine beträchtliche Erhöhung der Bleichwirkung, bei mit Tee und Rotwein verschmutztem Textilgewebe.

#### Patentansprüche

##### 1. Ein- oder mehrkernige Metall-Komplexe der allgemeinen Formel I



(I)

in der

M für Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI, Kupfer in der Oxidationsstufe I und/oder II, Kobalt in der Oxidationsstufe II und/oder III oder Zink in der Oxidationsstufe II steht,

X eine Koordinations- oder Brückengruppe darstellt, Y ein Gegenion in der entsprechenden stöchiometrischen Menge zum Ausgleich einer vorhandenen Ladung z bezeichnet, wobei

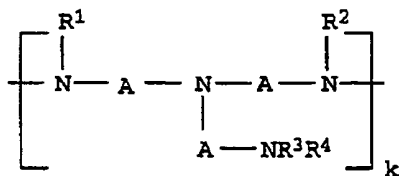
z als Ladung des Metall-Komplexes positiv, null oder negativ sein kann,

n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 8 bedeuten,

p eine ganze Zahl von 0 bis 32 bezeichnet und

L für einen Liganden steht, welcher ein Stickstoff- und/oder Sauerstoffatome als Koordinationszentren enthaltendes organisches Molekül darstellt und aus folgenden Substanzklassen ausgewählt ist:

(a) Polyalkylenimine der allgemeinen Formel II



(II)

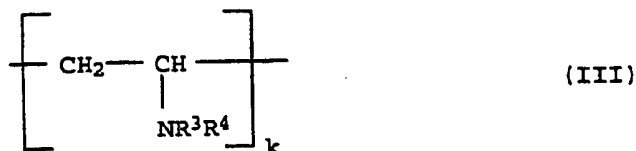
in der

A eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe bezeichnet,

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkyl, welches durch bis zu 19 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen und zusätzlich bis zu 5 Hydroxylgruppen tragen kann, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Acyl, Phenyl oder

Benzyl, wobei der aromatische Kern jeweils durch bis zu drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Sulfogruppen oder Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder Gruppierungen der Formel  $-(CH_2)_l-COOH$ ,  $-(CH_2)_l-SO_3H$ ,  $-(CH_2)_l-PO_3H_2$  oder  $-(CH_2)_l-OH$  steht, wobei l jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können, und

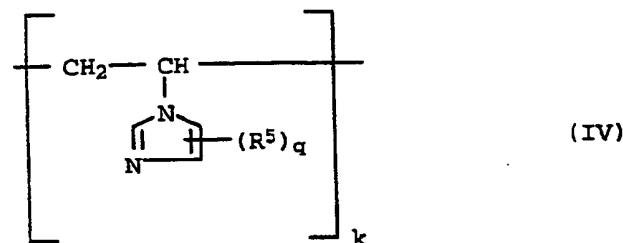
k eine Zahl von 2 bis 1 000 000 bezeichnet;  
 (b) mit Polyaldehyden, Epihalogenhydrinen oder bifunktionellen Verbindungen der Formel  $Z-(CH_2)_l-Z$ , wobei Z für Halogen, Tosylat, Carboxyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl oder Halogen-carbonyl steht und l eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, vernetzte oder teilvernetzte Polyalkylenimine II;  
 (c) Polyvinylamine der allgemeinen Formel III



in der R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und k die oben genannten Bedeutungen haben;

(d) Copolymerisate und Terpolymerisate der Polyvinylamine III mit Acryl- oder Methacrylsäure, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Acryl- oder -Methacrylsäureestern, Acryl- oder Methacrylamid, welches am Amidstickstoff durch ein oder zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste substituiert sein kann, Acryl- oder Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol oder Styrol;

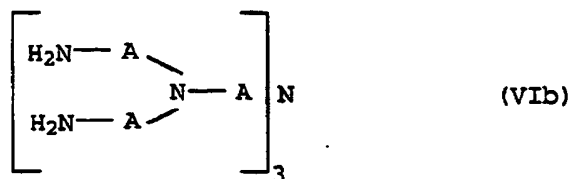
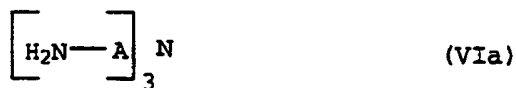
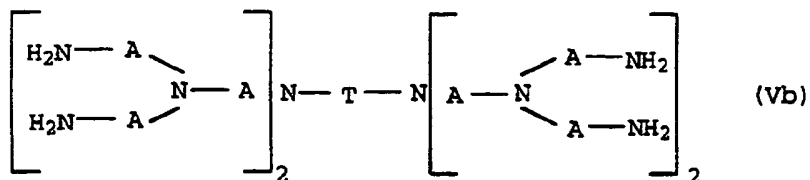
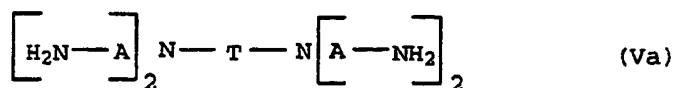
(e) Polyvinylimidazole der allgemeinen Formel IV



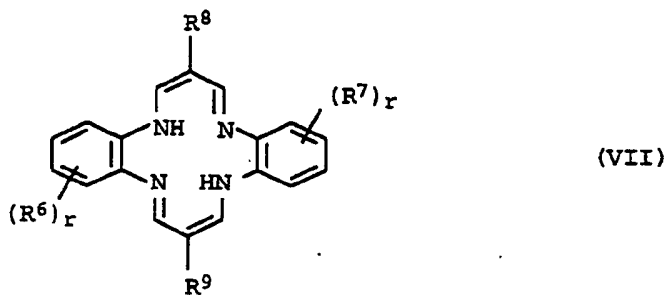
in der

R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkyl, welches durch bis zu 19 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen und zusätzlich bis zu 5 Hydroxylgruppen tragen kann, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Acyl, Phenyl oder Benzyl, wobei der aromatische Kern jeweils durch bis zu drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Sulfogruppen oder Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder Gruppierungen der Formel  $-(CH_2)_r-COOH$ ,  $-(CH_2)_r-SO_3H$ ,  $-(CH_2)_r-PO_3H_2$  oder  $-(CH_2)_r-OH$  steht, wobei r jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 4 und 1 eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können, q eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet und k eine Zahl von 2 bis 1 000 000 bezeichnet;

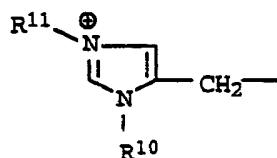
(f) Polyamine der allgemeinen Formel Va, Vb, VIa und VIb



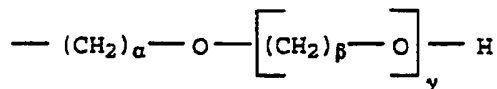
in denen  
A eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe und  
T eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylengruppe bedeutet;  
(g) Tetraazaanullene der allgemeinen Formel VII



in der  
R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die Bedeutungen von R<sup>5</sup> haben sowie zusätzlich für Imidazoliummethyl-Gruppierungen der  
Formel

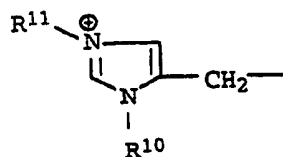


in der R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen oder Polyoxyalkylenreste der Formel

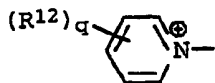


mit  $\alpha$  und  $\beta = 1$  bis 3 und  $\gamma = 0$  bis 20 bezeichnen, stehen,

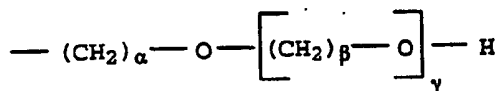
$R^8$  und  $R^9$  die Bedeutungen von  $R^1$  bis  $R^4$  haben sowie zusätzlich für Sulfogruppen, Carboxylgruppen oder Phosphonsäuregruppen, die auch in Salzform vorliegen können, Imidazoliummethyl-Gruppierungen der Formel



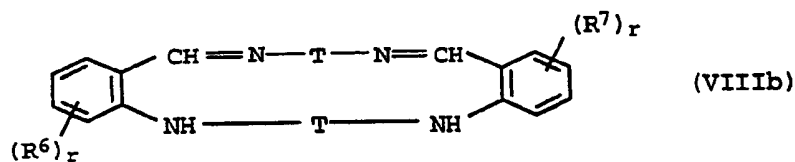
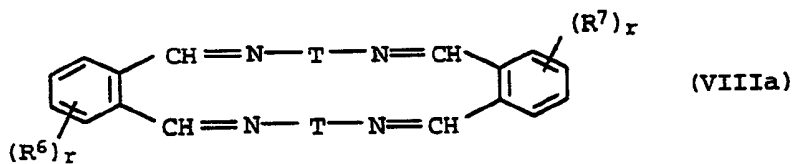
in der  $R^{10}$  und  $R^{11}$  die oben genannten Bedeutungen haben, oder Pyridinium-Gruppierungen der Formel



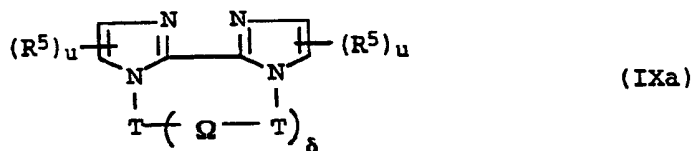
in der  $R^{12}$   $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen oder Polyoxyalkylenreste der Formel

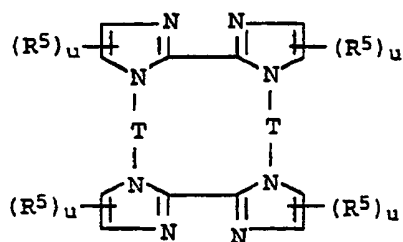


mit  $\alpha$  und  $\beta = 1$  bis 3 und  $\gamma = 0$  bis 20 bedeuten und  $q$  die oben genannte Bedeutung hat, stehen und  $r$  die oben genannte Bedeutung hat;  
(h) Makrocyclen der allgemeinen Formel VIIIa und VIIIb



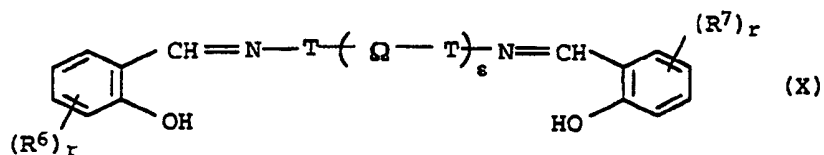
in denen  $R^6$ ,  $R^7$ , T und r die oben genannten Bedeutungen haben;  
(i) cyclische Bisimidazol-Derivate der allgemeinen Formel IXa und IXb



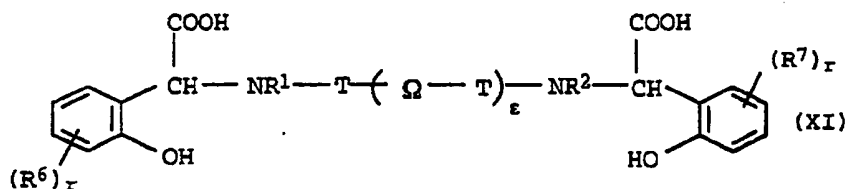


(IXb)

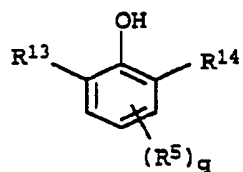
in denen  
 u jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 2 und  
 δ eine ganze Zahl von 1 bis 5 bezeichnet,  
 Ω für Sauerstoff oder —NR<sup>1</sup>— steht, wobei R<sup>1</sup> die obengenannte Bedeutung hat, und  
 R<sup>5</sup> und T die oben genannten Bedeutungen haben;  
 (j) Phenole der allgemeinen Formel X bis XIVb



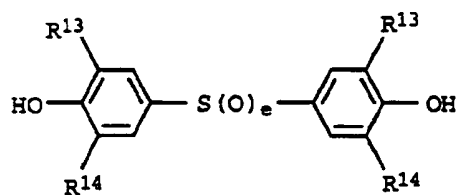
(X)



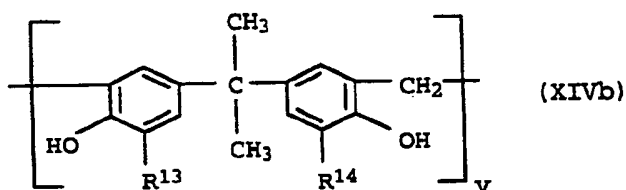
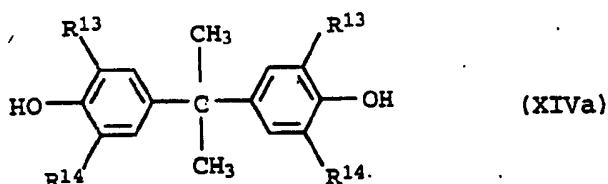
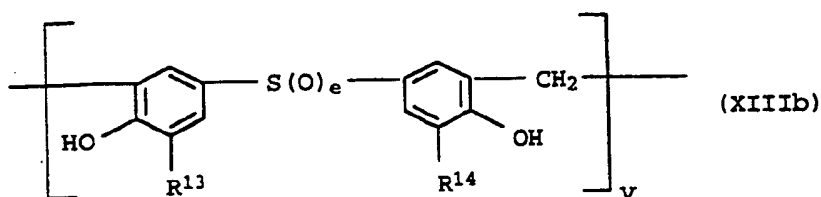
(XI)



(XII)



(XIIIa)



in denen

$\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  für Wasserstoff oder Gruppierungen der Formel  $-\text{CH}_2-\text{N}[(\text{CH}_2)_l-\text{COOH}]_2$  stehen, wobei  $l$  die oben genannte Bedeutung hat und mindestens einer der Reste  $\text{R}^{13}$  oder  $\text{R}^{14}$  von Wasserstoff verschieden ist,

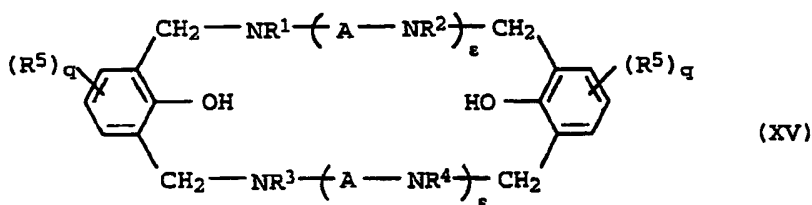
$v$  eine Zahl von 1 bis 100 000 bezeichnet,

$e$  die Zahl 0, 1 oder 2 bezeichnet,  $\varepsilon$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 bezeichnet und

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{T}, \text{q}, \text{r}$  und  $\Omega$  die oben genannten Bedeutungen haben,

wobei die phenolischen Hydroxylgruppen und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können;

(k) phenolische Kronenether der allgemeinen Formel XV



in der  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$ ,  $\text{A}$ ,  $\varepsilon$  und  $q$  die oben genannten Bedeutungen haben;

(l) Azamakrocyclen der allgemeinen Formel XVI

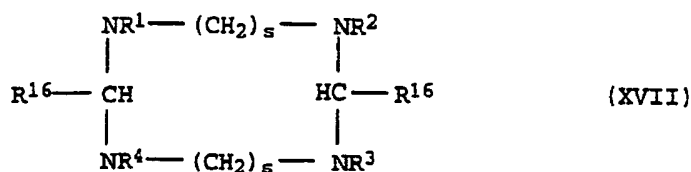


in der

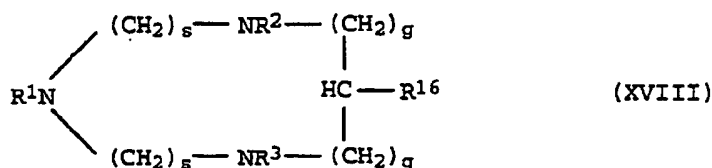
$\text{R}^{15}$  für Gruppierungen der Formel  $-(\text{CH}_2)_l-\text{COOH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_l-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(\text{CH}_2)_l-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_l-\text{OH}$  oder durch 1 bis 19 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochenes und/oder 1 bis 5 Hydroxylgruppen tragendes  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{60}$ -Alkyl steht, wobei  $l$  jeweils eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können,



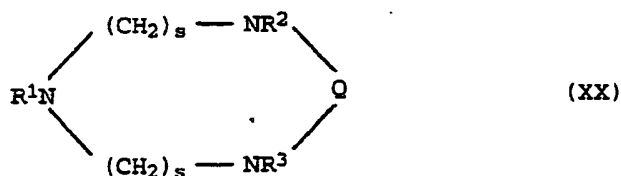
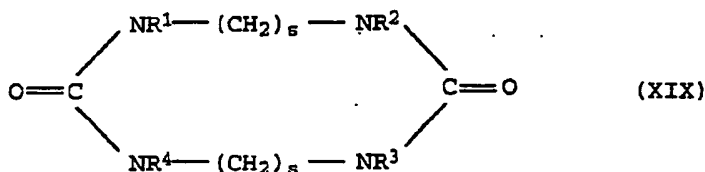
s die Zahl 2 oder 3 und  
w die Zahl 3 oder 4 bezeichnet;  
(m) Azamakrocyclen der allgemeinen Formel XVII



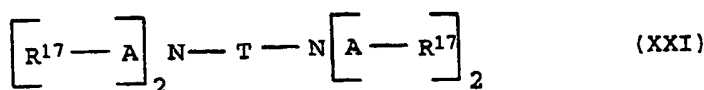
in der  
R<sup>16</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkyl, welches durch bis zu 19 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen und zusätzlich bis zu 5 Hydroxylgruppen tragen kann, Phenyl oder Benzyl, wobei der aromatische Kern jeweils durch bis zu drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Sulfogruppen oder Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder Gruppierungen der Formel  $-(\text{CH}_2)_r-\text{COOH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-\text{SOH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-\text{PO}_3\text{H}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_r-\text{OH}$  steht, wobei r jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können,  
s die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und  
R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben genannten Bedeutungen haben;  
(n) Azamakrocyclen der allgemeinen Formel XVIII



in der die Variablen g unabhängig voneinander 0 oder 1 bezeichnen und R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup>, R<sup>16</sup> und s die oben genannten Bedeutungen haben;  
(o) Oxo-Azamakrocyclen der allgemeinen Formel XIX und XX



in denen Q eine aus 1 bis 3 C-Atomen bestehende Gruppierung mit 1 oder 2 Carbonylgruppen und Methylengruppen als restlichen Elementen darstellt, und  
R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> sowie s die oben genannten Bedeutungen haben;  
(p) Bis-azamakrocyclen, in denen zwei Moleküle der allgemeinen Formel XVI bis XX jeweils über einen ihrer Reste R<sup>15</sup> bzw. R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> mittels eines Brückengliedes der Struktur  $-\text{T}-$  oder  $-\text{A}-(\text{O}-\text{A})_h-$  zwischen den beiden Stickstoffatomen verknüpft sind, wobei h für eine ganze Zahl von 1 bis 19 steht und die Reste R<sup>15</sup> hierbei zusätzlich die Bedeutungen von R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> haben können;  
(q) Tetra-azamakrocyclen der allgemeinen Formel XXI



5

in der  $\text{R}^{17}$  für einen Azamakrocyclus der allgemeinen Formel XVI bis XX, welcher über eines seiner Stickstoffatome unter Fortfall des zugehörigen Restes  $\text{R}^{15}$  bzw.  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  an die A-Gruppierung in der Formel XXI gebunden ist, steht und A und T die oben genannten Bedeutungen haben, wobei die Reste  $\text{R}^{15}$  hierbei zusätzlich die Bedeutungen von  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  haben können.

10

2. Ein oder mehrkernige Metall-Komplexe I nach Anspruch 1, bei denen die Koordinations- oder Brücken-gruppe X ausgewählt ist aus  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{J}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OOH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}(\text{R}^{18})_3$ ,  $\text{N}(\text{R}^{18})_2^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{O}^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{COO}^-$ ,  $(\text{R}^{18})_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}-\text{C}(\text{O}^-)-(\text{R}^{18})_3$ ,  $\text{R}^{18}\text{SO}_3^-$  und  $\text{R}^{18}\text{SO}_4^-$ , wobei  $\text{R}^{18}$  jeweils Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aralkyl oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Aryl bezeichnet.

15

3. Ein- oder mehrkernige Metall-Komplexe I nach Anspruch 1 oder 2, bei denen das Gegenion Y ausgewählt ist aus

15

— bei positivem z:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{SO}_4^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{COO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{R}^{18}\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$ ,

20

— bei negativem z:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{R}^{18}\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{R}^{18})_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{R}^{18})_3\text{NH}^+$  und  $(\text{R}^{18})_4\text{N}^+$ ,

wobei  $\text{R}^{18}$  die obengenannte Bedeutung hat.

25

4. Einkernige Mangan-Komplexe nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen das Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V oder VI vorliegt, m und n jeweils für die Zahl 1 stehen und p eine ganze Zahl von 1 bis 3 bezeichnet.

5. Zweikernige Mangan-Komplexe nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen das Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI vorliegt, m für die Zahl 2, n für die Zahl 1 oder 2 und p für eine ganze Zahl von 3 bis 5 steht.

30

6. Verwendung von ein- oder mehrkernigen Metallkomplexen I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Bleich- und Oxidationskatalysatoren.

7. Verwendung von ein- oder mehrkernigen Metall-Komplexen I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Bleich- und Oxidationskatalysatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln und bei der Textil- und Papierbleiche.

35

8. Verfahren zum Bleichen von verschmutzten Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man das verschmutzte Substrat in wäßriger Bleichflotte mit Peroxyverbindungen und einer wirksamen Menge eines oder mehrerer ein- oder mehrkerniger Metall-Komplexe I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Bleichkatalysatoren in Kontakt bringt, um miteinander zu wechselwirken und eine Reinigungswirkung auf dem Substrat zu erzielen.

40

9. Verfahren zum Bleichen von verschmutzten Substraten nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Bleichflotte ein- oder mehrkernige Metall-Komplexe I in einer Menge von 0,001 bis 100 ppm Metall, bezogen auf das Gewicht, der Bleichflotte, enthält.

10. Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen, enthaltend neben den üblichen Bestandteilen übliche Mengen an Peroxyverbindungen und eine wirksame Menge eines oder mehrerer ein- oder mehrkerniger Metall-Komplexe I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Bleichkatalysatoren.

45

11. Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen nach Anspruch 10, enthaltend ein- oder mehrkernige Metall-Komplexe I in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-% Metall, bezogen auf das Gewicht der Formulierungen.

50

55

60

65